

DETERMINAÇÃO DE DIVERSOS PARÂMETROS EM ÁGUAS POR ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL



CATÓLICA
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA | PORTO
Escola Superior de Biotecnologia

Raquel B. R. Mesquita*, António O. S. S. Rangel
ESB – UCP, R. Dr. António Bernardino de Almeida 4200-072 Porto, Portugal
*raquelb@mail.esb.ucp.pt

Água como matriz

- enorme diversidade de parâmetros
- concentrações muito variáveis

Diferentes tipos de água

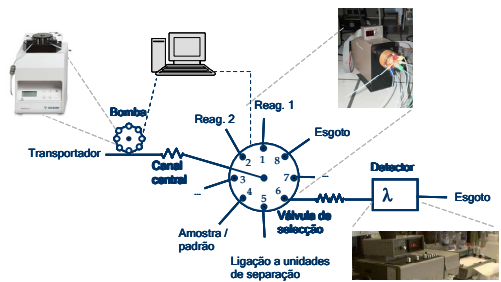
- intervalo de concentrações muito alargado

Análise por injeção sequencial (SIA)

- Robustez de equipamento
- Grande versatilidade ⇒ determinações multiparamétricas
- Baixo consumo de reagentes e amostra
- Baixa produção de efluentes ⇒ fluxo não contínuo
- Controlo por computador ⇒ elevado grau de automatização

Classificação dos parâmetros de interesse ao abrigo do programa ambiental das Nações Unidas GEMS/Water

Classificação dos parâmetros	Parâmetros
Físico-químicos	Condutância, Sólidos em suspensão, pH, CBO, CQO
Iões principais	Alcalinidade, Sódio, Magnésio, Sulfato, Cloreto, Potássio e Cálcio
Metais	Alumínio, Crómio, Manganês, Ferro, Níquel, Cobre, Zinco, Arsénio, Selénio, Cádmio, Mercúrio e Chumbo
Nutrientes	Azoto, Amónio e Fósforo
Orgânicos	P,P-DDT, DDT, O,P-DDT, P,P-DDD, O,P-DDD, P,P-DDE, O,P-DDE, Lindane, Contaminantes: Alpha-BHC, Mirex, Aldrin, Endrin, Dieldrin, PCBs, Atrazine, Methiocarb, 2,4-D,P,P-DDD Olefin and BHC
Microbiológicos	Coliformes totais, Coliformes fecais e Streptococcus fecais



Metodologias SIA com detecção espectrofotométrica (utilizando basicamente o mesmo equipamento) aplicados à determinação de parâmetros químicos importantes na monitorização da qualidade da água (introduzindo a amostra directamente).

Cloreto

Ocupação da válvula de seleção

- nitro de prata
- ácido nítrico
- amostra
- ligação ao detector
- esgoto
-
-
-

Características

$\lambda = 410 \text{ nm}$
 $R = 50 \text{ cm}$
Vol. de amostra = 175 μL
Vol. efluente = 3 mL

Determinação turbidimétrica de anião cloreto

» Alternativa à determinação com tiosulfato de mercúrio

» Três intervalos de aplicabilidade para determinação em diferentes águas

Tipo de água	Amostra μL	SIA (mg/L)	Método de referência (mg/L)	DR
Consumo	1	1.5	1.5	0
	2	1.5	1.5	0
	3	1.5	1.5	0
	4	1.5	1.5	0
	5	1.5	1.5	0
Superfície	1	2.5	2.5	0
	2	2.5	2.5	0
	3	2.5	2.5	0
	4	2.5	2.5	0
	5	2.5	2.5	0
Residual	1	3.5	3.5	0
	2	3.5	3.5	0
	3	3.5	3.5	0
	4	3.5	3.5	0
	5	3.5	3.5	0

Ca, Mg e alcalinidade

Ocupação da válvula de seleção

- EGTA
- Verde de bromocresol
- amostra - alcalinidade
- cresolftaleína complexona
- amostra - cálcio e magnésio
- esgoto
- ligação ao detector
- hidroxiquinolina

Características

$\lambda = 572 \text{ nm}$ (Ca e Mg)
 $\lambda = 611 \text{ nm}$ (alcalinidade)
 $R = 65 \text{ cm}$
Vol. de amostra = 600 μL
Vol. efluente = 6,5 mL

Determinação multiparamétrica

» Incluindo cálculo da dureza da água

Cálcio

$y = 1.003 \pm 0.007x - 0.032 \pm 0.071$
 $R^2 = 1.000 \pm 0.00$

Magnésio

$y = 1.099 \pm 0.117x - 0.097 \pm 0.364$
 $R^2 = 0.938 \pm 0.01$

Alcalinidade

$y = 9.896 \pm 0.175x - 6.385 \pm 2.16$
 $R^2 = 0.999 \pm 0.01$

Alumínio

Ocupação da válvula de seleção

- chrome azuro 5
- acetato de sódio
- ácido ascórbico
- amostra
- ligação ao detector
-
-
- esgoto

Características

$\lambda = 545 \text{ nm}$
 $R = 100 \text{ cm}$
Vol. de amostra = 470 μL
Vol. efluente = 3,4 mL

Determinação directa e cinética

» Aplicação a amostras coradas

Comparação com ICP-MS e amostras certificadas

Amostra	Conc. (mg/L)	ICP	DP ^a	DP ^b	SIA	DP ^a	DP ^b	DR ^c	DR ^d
Tw a	0.163	0.001	0.009	-	0.161	0.011	0.071	1.2	-
Tw l	0.087	0.001	0.006	0.082	0.001	0.012	0.149	-5.7	-
Tw k	0.096	0.001	0.005	0.097	0.004	0.041	1.0	-	-
Sw g	0.167	0.003	0.016	0.174	0.001	0.006	0.012	4.2	-

Cert. val **Unc.**

CA - 010a	0.208	0.019	-	-	0.202	0.027	0.134	-2.9	-
CA - 021a	0.193	0.006	0.198	0.001	0.005	2.6	0.199	0.028	0.140

^a desv. padrão ^b desv. padrão relativo ^c desv. relativo ^d desv. relativo

Chumbo

Ocupação da válvula de seleção

- amostra
-
- Sol. condicionadora
- amostra
- Sol. condicionadora
- esgoto
- ligação a uma válv. de injeção por uma coluna
-

Características

$\lambda = 690 \text{ nm}$
 $R = 75 \text{ cm}$
Vol. de amostra = 1,6 mL
Vol. efluente = 6 mL

» Pré-concentração, em linha, do chumbo

Tipo de água	Amostra μL	Concentração adicionada ($\mu\text{g/L}$)	Concentração recuperada ($\mu\text{g/L}$)	Recuperação (%)
Natural	1	100	93.0	93.0 (±3.1)
	2	100	93.0	93.0 (±3.4)
	3	100	97.0	97.0 (±5.7)
	4	100	93.0	93.0 (±2.3)
	5	200	187	93.5 (±3.5)
Residual	1	400	408	102 (±1.9)
	2	500	492	98.4 (±1.9)
	3	600	605	101 (±1.9)
	4	600	608	101 (±1.2)
	5	700	713	101 (±1.4)

Amostras comparadas com EAA:

$C_{\text{P}} = 7.0(±3.6, 4) + 0.810(±0.214) \times C_{\text{EAA}}$

Em paralelo o intervalo de confiança a 95%

Cloro

Ocupação da válvula de seleção

- tetrametilbenzidina
- amostra água
- esgoto
- ácido clorídrico
- ligação à UDG (canal dador)
- ligação à UDG (canal aceitador)
- dianisidina
- ligação ao detector

Características

$\lambda = 453 \text{ nm}$
 $R = 70 \text{ cm}$
Vol. de amostra = 1,6 mL
Vol. efluente = 6 mL
 $\lambda = 452 \text{ nm}$
 $R = 100 \text{ cm}$
Vol. de amostra = 350 μL
Vol. efluente = 2,5 mL

Com separação, em linha, da matriz por unidade de difusão de gás (UDG)

$S = 9.42E \pm 1.797E$ (Net. Ref.) $- 4.33E \pm 1.644E$
 $R^2 = 0.934$

Sem separação em linha

Tipo de água	Amostra	DPD (mg OCl/L)	SIA (mg OCl/L)	DR (%)
consumo	1	0.038	0.038	0.012
	2	0.040	0.038	0.007
	3	0.039	0.039	0.003
	4	0.035	0.035	0.008
	5	0.035	0.035	0.008
superfície	1	0.038	0.037	0.002
	2	0.038	0.037	0.002
	3	0.038	0.037	0.002
	4	0.038	0.037	0.002
	5	0.038	0.037	0.002

Resumo das características das metodologias desenvolvidas

Metodologia	Parâmetro	Intervalo de aplicabilidade (mg/L)	Limite de detecção (mg/L)	DPR (%)	Det. / h
Sem separação em linha	cloreto	2,00 - 400	2,0	3,7	55
	cálcio	0,5 - 5,0	0,32	2,0	40
	magnésio	0,50 - 10	0,030	2,1	40
	alcalinidade	10 - 100	5,1	0,4	65
	alumínio	0,04 - 0,50	0,020	3,3	57 e 31
Com separação em linha	cloro	0,09 - 4,80	0,080	2,0	15e 60
	chumbo	0,05 - 1,00	0,025	3,6	17 e 24

Agradecimentos – R.B.R. Mesquita agradece à Fundação para a Ciência e a Tecnologia a bolsa SFRH/BPD/41859/2007. Os autores agradecem ainda à FCT o apoio financeiro no âmbito do projecto PTDC/AMB/64441/2006.

